

Синтез и реакционная способность метил-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилхлорфосфонат

Бадрtdинов А.К.,^{*а} Шаехов Т.Р.,^б Гибадуллина Э.М.,^б Бурилов А.Р.^б

^а ГОУ ВПО КГТУ, ул. К. Маркса, 68, Казань 420015, Россия. Факс: 843 238-5694; тел: 843 231-4216;

^б Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра, 420088, Россия, Казань, ул. А.Е.Арбузова 8, . Факс: 843-275-2253; тел: 843 276-8254; E-mail: elmirak@iopc.ru

Впервые исследовано взаимодействие диметил-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилфосфоната с пятихлористым фосфором. Показано, что направление реакции и тип образующегося продукта существенно зависит от экспериментальных условий. Впервые получен метил-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилхлорфосфонат.

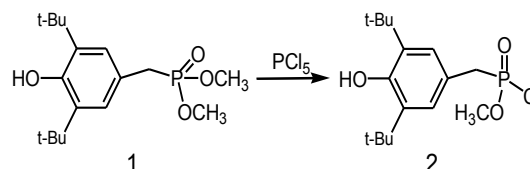
Введение

Антиоксиданты широко применяются для предотвращения различных окислительных процессов^{1,2}. В последние десятилетия одной из основных тенденций в развитии ассортимента антиоксидантных (АО) добавок является создание полифункциональных (гибридных) АО, среди которых важное место занимают производные 2,6-ди-трет-бутилфенола^{3,4,5}. Результаты исследований последних лет подтверждают необходимость сочетания в молекуле функционально-замещенного фрагмента и пространственно-затрудненной фенольной группы, что способствует созданию новых соединений, обладающих комплексом полезных свойств, в том числе проявляющих биологическую активность⁶. В связи с этим основой использования и поиска фосфорорганических соединений в качестве антиоксидантов является исключительная способность атома фосфора вступать в электронные взаимодействия самых различных типов. Наличие вакантных орбиталей и неподеленной электронной пары, высокая поляризуемость и полярность связей фосфора позволяет конструировать практически любые необходимые структуры фосфорорганических соединений⁷. Было установлено, что наиболее сильным антиокислительным действием обладают ароматические и алкилароматические эфиры фосфористых кислот, которые способны проявлять значительный синергический эффект в смесях с фенолами, хорошо совмещаются с полимерами, имеют низкую летучесть и окисляемость молекулярным кислородом^{8,9}. С целью получения полупродуктов для синтеза фосфорсодержащих пространственно-затрудненных фенолов, нами предложен подход, который заключается в синтезе пространственно-затрудненных фенолов с хлорфосфонатными фрагментами с использованием доступных реагентов.

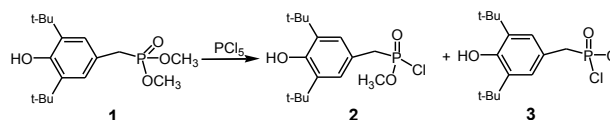
Результаты и обсуждение

Нами впервые было проведено взаимодействие диметил-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилфосфоната **1** с пятихлористым фосфором. Анализ

спектров ЯМР ³¹P реакционной смеси показал наличие продуктов моно- (δ_p 39 м.д.) и дизамещения (δ_p 44 м.д.) диметил-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилфосфоната



При попытке разделения смеси происходил гидролиз и разрушение полученных продуктов. С целью синтеза хлорфосфонатов нами был проведен подбор экспериментальных условий, таких, как соотношение исходных реагентов, температура и время реакции. В результате взаимодействия диметил-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилфосфоната с пятихлористым фосфором в абсолютном толуоле при соотношении реагентов 1:2 и времени реакции 10 часов впервые был получен в чистом виде метил-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилхлорфосфонат **2**.



Полученное соединение **2** представляет собой белое кристаллическое вещество с Тпл. 115-117°C, в спектре ЯМР ³¹P присутствует единственный сигнал в области 39 м.д. Строение соединения **2** подтверждено данными спектроскопии ЯМР (¹H, ³¹P), ИК-спектроскопии, состав доказан методом элементного анализа. Структура данного соединения также была подтверждена методом РСА (рис. 1).

При взаимодействии диметил-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзилфосфоната с хлоридом фосфора (V) в концентрированном растворе и соотношении исходных реагентов 1:4 удалось получить дихлорфосфонат **3** в чистом виде. Контроль за ходом реакции осуществлялся спектроскопией ЯМР ³¹P, путем последовательных отборов проб реакционной смеси. В спектре ЯМР ³¹P мы наблюдали постепенное исчезновение сигнала в области 39 м.д и появление сигнала в области 44 м.д., которое и

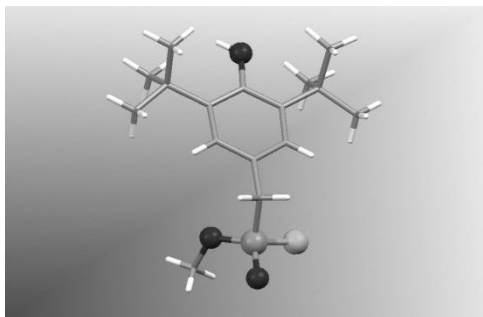
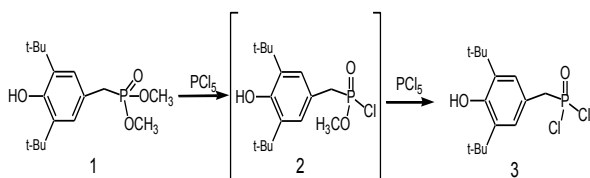


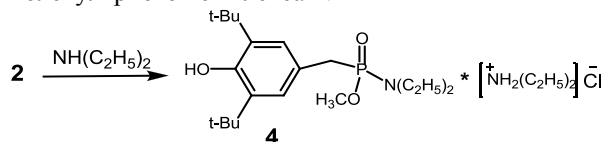
Рис. 1. Молекулярная структура соединения 2

соответствовало дизамещенному продукту 3. На основании полученных данных мы можем предположить, что образования дихлорфосфоната 3 протекает через промежуточное соединения 2.

Полученное соединение 3 представляет собой маслообразное вещество темного цвета с $T_{пл.}$ 109-111 $^{\circ}C$. Строение соединения 3 подтверждено данными спектроскопии ЯМР (1H , ^{31}P), ИК-спектроскопии, состав доказан методом элементного анализа.



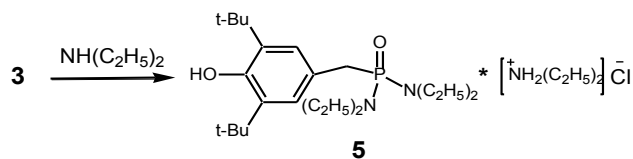
С целью исследования реакционной способности метил-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилхлорфосфоната 2 и 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилдихлорфосфоната 3 было проведено их взаимодействие с диэтиламином. В случае взаимодействия монохлорфосфоната 2 с избытком диэтиламина происходит образование молекулярного комплекса 4.



Соединение 4 представляет собой белое кристаллическое вещество с $T_{пл.}$ 136-138 $^{\circ}C$, хорошо растворимое в воде. Строение соединения 4 подтверждено данными спектроскопии ЯМР (1H , ^{31}P), ИК-спектроскопии, состав доказан методом элементного анализа. В ИК-спектре полученного соединения 4 присутствуют полосы валентных колебаний, соответствующие колебаниям связи P-O-C (1046 cm^{-1}), поглощению OH-группы (3445 cm^{-1}), также наблюдается пик в области 1238 cm^{-1} , соответствующий валентным колебаниям P=O связи, характеристические полосы в области 2100-2600 cm^{-1} свидетельствуют о наличии солянокислого диэтиламина.

При взаимодействии дихлорфосфоната 3 с диэтиламином образуется маслообразный продукт 5 темно-красного цвета. Строение полученного

соединения 5 подтверждено данными спектроскопии ЯМР (1H , ^{31}P), ИК-спектроскопии, состав доказан методом элементного анализа.



В ИК-спектре соединения 5 присутствуют полосы валентных колебаний, соответствующие колебаниям связи P-O-C (1025 cm^{-1}), поглощению OH-группы (3485 cm^{-1}), также наблюдается пик в области 1233 cm^{-1} , соответствующий валентным колебаниям P=O связи, пики в области 2100-2600 cm^{-1} свидетельствуют о наличии солянокислого диэтиламина.

Таким образом, нами впервые исследовано взаимодействие диметил-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилфосфоната с пятихлористым фосфором. Показано, что направление реакции и тип образующегося продукта существенно зависит от экспериментальных условий. Впервые получен метил-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилхлорфосфонат.

Предложен оптимальный метод его синтеза. В результате взаимодействия метил-3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилхлорфосфоната и 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилдихлорфосфоната с диэтиламином впервые получены гидрохлориды N,N-диэтиламино-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-фосфонатов. В изученных реакциях производные хлорфосфонатов проявили высокую реакционную способность.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00416-а) и в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России 2009-2013г.г.», гос.контракт № П837.

Библиографический список

- 1 Denisov E. Handbook of Antioxidants .CRC Press, Boca Raton, Fla, USA, 1995.
- 2 Niki E, Yoshida Y., Saito Y., and N. Noguchi // *Biochemical and Biophysical Research Communications*. **2005**. Vol. 338. Iss. 1. P. 668-676.
- 3 Мукменева Н.А. Бухаров С.В., Нугуманова Г.Н., Лысун Н.В., Иванов В.Б. // *Высокомолекулярные соединения*. **1998**. Т.40. №9. С.1506-1510.
- 4 Просенко, А.Е., Терах Е.И, Кандалинцева Н.В., Пинко П.И., Горох Е.А., Толстиков Г.А // *Журнал прикладной химии*. **2001**. Вып. 11. С. 1839-1842.
- 5 Касимова, Э.М., Бурилов А.Р., Мукменева Н.А., Бухаров С.В., Нугуманова Т.Н., Криволапов Д.Б., Пудовик М.А., Литвинов И.А., Коновалов А.И. // *Известия Академии Наук. Серия химическая*. **2006**. №7. С. 1128-1133.